

Attorney Docket: 381NP/48511
PATENT

#21 PP
5/2/00
N. Green



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: HIDEHIRO IIUZUKA ET AL.
Serial No.: NOT YET ASSIGNED
Filed: JANUARY 14, 2000
Title: EXHAUST GAS CLEANING METHOD, EXHAUST GAS CLEANING
CATALYST AND EXHAUST GAS CLEANING DEVICE FOR
INTERNAL COMBUSTION ENGINE

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Box PATENT APPLICATION

January 14, 2000

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of prior foreign application
No. 11-007313, filed in Japan on 14 January 1999, is hereby
requested and the right of priority under 35 U.S.C. §119 is
hereby claimed.

In support of this claim, filed herewith is a certified copy
of the original foreign application.

Respectfully submitted,

Gary R. Edwards
Registration No. 31,824

EVENSON, McKEOWN, EDWARDS
& LENAHA, P.L.L.C.
1200 G Street, N.W., Suite 700
Washington, DC 20005
Telephone No.: (202) 628-8800
Facsimile No.: (202) 628-8844
GRE:kms

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC525 U.S. PTO
09/482354



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 1 月 1 4 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 0 0 7 3 1 3 号

出 願 人

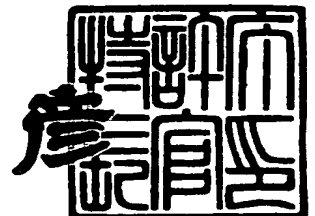
Applicant (s):

株式会社日立製作所

1 9 9 9 年 1 1 月 1 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 平 1 1 - 3 0 8 0 4 2 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 1198041121

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 F01N 3/08

【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化方法，排ガス浄化触媒及び排ガス
浄化装置

【請求項の数】 18

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 飯塚 秀宏

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 奥出 幸二郎

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 金枝 雅人

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 永山 更成

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号
 株式会社 日立製作所 日立研究所内

 【氏名】 山下 寿生

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字高場 2 5 2 0 番地

株式会社 日立製作所 自動車機器事業部内

【氏名】 黒田 修

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県ひたちなか市大字高場 2 5 2 0 番地

株式会社 日立製作所 自動車機器事業部内

【氏名】 北原 雄一

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

【代理人】

【識別番号】 100068504

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 勝男

【電話番号】 03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 内燃機関の排ガス浄化方法、排ガス浄化触媒及び排ガス浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに NO_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着した NO_x を還元浄化する排ガス浄化触媒を配置して、該触媒に理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の排ガスとを交互に接触させて排ガス中の NO_x を浄化するようにした排ガス浄化方法において、該触媒をアルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種とRhとPtと金属単結晶(111)面のCOの吸着エンタルピーの絶対値(ΔH)が 142 kJ/mol 以上であるCO吸着成分とを含み、該触媒に 100°C でCOを飽和吸着させた後、He気流中で $5-10^\circ\text{C/min}$ で昇温したときにCO脱離温度の最大値が $200-220^\circ\text{C}$ となる特性を有するもので構成したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記CO吸着成分がPdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項 3】

請求項 1 において、前記触媒がTiとSiとZrから選ばれた少なくとも一種と、Na, Mg, K, Li, Cs, Sr, Caから選ばれた少なくとも一種とよりなる複合酸化物を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項 4】

請求項 1 または 3 において、前記触媒が更にCeを含むことを特徴とする排ガス浄化方法。

【請求項 5】

内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに NO_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着した NO_x を還元浄化する排ガス浄化触媒を配置して、該触媒に理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空

燃比以下の空燃比の排ガスとを交互に接触させるようにした排ガス浄化方法において、該触媒を多孔質担体の表面に Na, Mg, K, Li, Cs, Sr, Ca から選ばれたアルカリ金属又はアルカリ土類金属の少なくとも一種と、Rh と Pt と、Zr と Ti と Si から選ばれた少なくとも一種と、Pd と Ir と Ru から選ばれた少なくとも一種とを有し、前記多孔質担体 100 重量部に対する各成分の比率が、

アルカリ金属またはアルカリ土類金属は総量で 5-30 重量部、

Ti は 8-35 重量部、

Si は 3-25 重量部、

Zr は 3-25 重量部、

Rh は 0.05-0.5 重量部、

Pt は 1.5-5 重量部、

Pd, Ir, Ru は総量で 0.25-3 重量部

よりなり、該触媒に 100℃ で CO を飽和吸着させた後、He 気流中で 5-10℃/min で昇温したときに CO 脱離温度の最大値が 200-220℃ となるもので構成したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項 6】

請求項 5 において、前記触媒が更に希土類金属を含み、該希土類金属の前記多孔質担体 100 重量部に対する量が 5-50 重量部であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【請求項 7】

内燃機関の排ガスに含まれる NO_x を還元浄化するための触媒であって、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種と Rh と Pt とを含み、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに NO_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着した NO_x を還元浄化する性質を有する触媒において、金属単結晶 (111) 面の CO の吸着エンタルピーの絶対値 (ΔH) が 142 kJ/mol 以上である CO 吸着成分を含み、100℃ で該触媒に CO を飽和吸着させた後、He 気流中で 5-10℃/min で昇温したときに CO 脱離温度の最大値が 200-220℃ となる特性を有することを特徴とする内燃機関の排ガス浄

化触媒。

【請求項 8】

請求項 7 において、該 CO 吸着成分が Pd と Ir と Ru から選ばれた少なくとも一種よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【請求項 9】

請求項 7 において、前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属が Na, Mg, K, Li, Cs, Sr, Ca から選ばれた少なくとも一種よりなり、これらと Ti と Si と Zr から選ばれた少なくとも一種との複合酸化物を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【請求項 10】

請求項 7 において、更に Ce を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【請求項 11】

内燃機関の排ガスに含まれる NO_x を還元浄化するための触媒であって、多孔質担体の表面にアルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種と Rh と Pt とを有し、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに NO_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着した NO_x を還元浄化する性質を有する触媒において、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属が Na, Mg, K, Li, Cs, Sr, Ca から選ばれた少なくとも一種よりなり、前記多孔質担体表面に更に Ti と Si と Zr から選ばれた少なくとも一種と Pd と Ir と Ru から選ばれた少なくとも一種とを有し、前記多孔質担体 100 重量部に対する各成分の量が

アルカリ金属またはアルカリ土類金属は総量で 5-30 重量部、

Ti は 8-35 重量部、

Si は 3-25 重量部、

Zr は 3-25 重量部、

Rh は 0.05-0.5 重量部、

Pt は 1.5-5 重量部、

Pd と Ir と Ru から選ばれた少なくとも一種は総量で 0.25-3 重量部

よりなり、100℃で該触媒にCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10℃/minで昇温したときにCO脱離温度の最大値が200-220℃となる特性を有することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【請求項12】

請求項11において、更に希土類金属を含み、多孔質担体100重量部に対する該希土類金属の量が5-50重量部よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【請求項13】

内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときにNO_xを化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着したNO_xを還元浄化する性質を有する排ガス浄化触媒を配置して、理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の空燃比の排ガスとが該触媒に交互に接触するようにした排ガス浄化装置において、

該排ガス浄化触媒が、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種とRhとPtと金属単結晶(111)面のCOの吸着エンタルピーの絶対値(ΔH)が142kJ/mol以上であるCO吸着成分とを含み、該触媒に100℃でCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10℃/minで昇温したときにCO脱離温度の最大値が200-220℃であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項14】

請求項13において、該CO吸着成分がPdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項15】

請求項13において、前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属がNa, Mg, K, Li, Cs, Sr, Caから選ばれた少なくとも一種よりなり、これらとTiとSiとZrから選ばれた少なくとも一種とよりなる複合酸化物を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項16】

請求項13または15において、該触媒が更にCeを含むことを特徴とする内

燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 17】

内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに NO_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着した NO_x を還元浄化する性質を有する排ガス浄化触媒を配置して、理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の空燃比の排ガスとが交互に該触媒に接触するようにした排ガス浄化装置において、該排ガス浄化触媒は、多孔質担体の表面にアルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種と、RhとPtと、TiとSiとZrから選ばれた少なくとも一種と、PdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種とを有し、該多孔質担体 100 重量部に対して、

アルカリ金属またはアルカリ土類金属を総量で 5-30 重量部、

Ti を 8-35 重量部、

Si を 3-25 重量部、

Zr を 3-25 重量部、

Rh を 0.05-0.5 重量部、

Pt を 1.5-5 重量部、

PdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種を総量で 0.25-3 重量部含み、100℃で該触媒にCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10℃/minで昇温したときにCO脱離温度の最大値が200-220℃であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【請求項 18】

請求項 17 において、前記触媒が更に希土類金属を含み、多孔質担体 100 重量部に対する該希土類金属の量が 5-50 重量部であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガスを浄化する方法と浄化装置及び排ガス浄化触媒に係り、特に燃料希薄燃焼（リーンバーン）が可能な内燃

機関及び該内燃機関を搭載した自動車から排出される排ガスを浄化する方法と浄化装置及び排ガス浄化触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

内燃機関の排ガス流路に排ガス浄化触媒を配置して、理論空燃比より高い空燃比（以下、酸化雰囲気という）の排ガスと理論空燃比以下（以下、還元雰囲気という）の空燃比の排ガスとを交互に接触させて、排ガス中の窒素酸化物を浄化することが知られており、たとえば特開平10-212933号公報に記載されている。

【0003】

この種の排ガス浄化方法に使用される触媒として、特開平9-327617号公報には、アルカリ土類金属とチタンを含み、チタンが非晶質にて含まれている触媒が示されている。また、特開平10-109032号公報には、アルカリ土類金属とチタニアを含み、これらの一部が複合酸化物の形態にて含まれている触媒が示されている。特開平9-327617号公報及び特開平10-109032号公報には、排ガス中に含まれる SO_x がアルカリ土類金属に捕捉され、これにより SO_x 被毒を抑制しつつ、高い NO_x 浄化性能を維持できることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

特開平9-327617号公報及び特開平10-109032号公報に記載された発明は、 NO_x 捕捉材となるアルカリ土類金属への SO_x 被毒を抑制することを主目的としている。しかしながら、アルカリ土類金属への SO_x 捕捉は阻止されていないため、時間と共に捕捉 SO_x 量は増加する。また、 SO_x 被毒は酸化雰囲気で進みやすい。従って、酸化雰囲気運転を長時間続けると NO_x 浄化性能は劣化するおそれがある。

【0005】

本発明の目的は、捕捉 SO_x を除去するための成分とその量ならびに捕捉 SO_x を除去するための条件を明らかにすることで、耐 SO_x 被毒性を有し、 NO_x 浄化性能の優れた排ガス浄化方法、排ガス浄化触媒及び排ガス浄化装置を提供することにある。

【0006】

本発明は、従来技術の問題点を踏まえ、 NO_x を化学吸着する NO_x 吸着成分に捕捉された SO_x を、還元雰囲気において除去する方法を検討してなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、内燃機関の排ガス流路に、酸化雰囲気において NO_x を化学吸着し、還元雰囲気において該化学吸着した NO_x を還元浄化する排ガス浄化触媒を配置して、酸化雰囲気と還元雰囲気の運転を交互に繰り返して排ガス中の窒素酸化物を浄化する排ガス浄化方法において、優れた耐 SO_x 被毒性を維持しつつ高い NO_x 浄化性能を有する排ガス浄化方法、排ガス浄化触媒及び排ガス浄化装置について鋭意検討した。

【0008】

その結果、排ガス浄化触媒としては、 NO_x 吸着成分と NO_x 還元成分と CO 吸着成分を含むものが有効であることを見出した。

【0009】

本発明は、下記に示す実施態様を有する排ガス浄化方法、排ガス浄化触媒及び排ガス浄化装置に関する。

【0010】

(1) 内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに NO_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着した NO_x を還元浄化する排ガス浄化触媒を配置して、該触媒に理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の排ガスとを交互に接触させて排ガス中の NO_x を浄化するようにした排ガス浄化方法において、該触媒をアルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種と Rh と Pt と金属単結晶(111)面の CO の吸着エンタルピーの絶対値(ΔH)が 142 kJ/mol 以上である CO 吸着成分とを含み、該触媒に 100°C で CO を飽和吸着させた後、 He 気流中で $5-10^\circ\text{C/min}$ で昇温したときに CO 脱離温度の最大値が $200-220^\circ\text{C}$ となる特性を有するもので構成したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法(請求項1)。

【0011】

(2) 請求項1において、前記CO吸着成分がPdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【0012】

(3) 請求項1において、前記触媒がTiとSiとZrから選ばれた少なくとも一種と、Na, Mg, K, Li, Cs, Sr, Caから選ばれた少なくとも一種とよりなる複合酸化物を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法（請求項3）。

【0013】

(4) 請求項1または3において、前記触媒が更にCeを含むことを特徴とする排ガス浄化方法。

【0014】

(5) 内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときにNO_xを化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着したNO_xを還元浄化する排ガス浄化触媒を配置して、該触媒に理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の空燃比の排ガスとを交互に接触させるようにした排ガス浄化方法において、該触媒を多孔質担体の表面にNa, Mg, K, Li, Cs, Sr, Caから選ばれたアルカリ金属又はアルカリ土類金属の少なくとも一種と、RhとPtと、ZrとTiとSiから選ばれた少なくとも一種と、PdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種とを有し、前記多孔質担体100重量部に対する各成分の比率が、

アルカリ金属またはアルカリ土類金属は総量で5-30重量部、

Tiは8-35重量部、

Siは3-25重量部、

Zrは3-25重量部、

Rhは0.05-0.5重量部、

Ptは1.5-5重量部、

Pd, Ir, Ruは総量で0.25-3重量部

よりなり、該触媒に100℃でCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10

℃/min で昇温したときにCO脱離温度の最大値が200-220℃となるもので構成したことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法（請求項5）。

【0015】

(6) 請求項5において、前記触媒が更に希土類金属を含み、該希土類金属の前記多孔質担体100重量部に対する量が5-50重量部であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化方法。

【0016】

(7) 内燃機関の排ガスに含まれるNO_xを還元浄化するための触媒であって、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種とRhとPtとを含み、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときにNO_xを化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着したNO_xを還元浄化する性質を有する触媒において、金属単結晶(111)面のCOの吸着エンタルピーの絶対値(ΔH)が142 kJ/mol 以上であるCO吸着成分を含み、100℃で該触媒にCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10℃/min で昇温したときにCO脱離温度の最大値が200-220℃となる特性を有することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒（請求項7）。

【0017】

(8) 請求項7において、該CO吸着成分がPdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【0018】

(9) 請求項7において、前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属がNa, Mg, K, Li, Cs, Sr, Caから選ばれた少なくとも一種よりなり、これらとTiとSiとZrから選ばれた少なくとも一種との複合酸化物を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【0019】

(10) 請求項7において、更にCeを含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【0020】

(11) 内燃機関の排ガスに含まれるNO_xを還元浄化するための触媒であって、多

孔質担体の表面にアルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種とRhとPtとを有し、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときにNO_xを化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着したNO_xを還元浄化する性質を有する触媒において、前記アルカリ金属またはアルカリ土類金属がNa, Mg, K, Li, Cs, Sr, Caから選ばれた少なくとも一種よりなり、前記多孔質担体表面に更にTiとSiとZrから選ばれた少なくとも一種とPdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種とを有し、前記多孔質担体100重量部に対する各成分の量が

アルカリ金属またはアルカリ土類金属は総量で5-30重量部、

Tiは8-35重量部、

Siは3-25重量部、

Zrは3-25重量部、

Rhは0.05-0.5重量部、

Ptは1.5-5重量部、

PdとIrとRuから選ばれた少なくとも一種は総量で0.25-3重量部よりなり、100℃で該触媒にCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10℃/minで昇温したときにCO脱離温度の最大値が200-220℃となる特性を有することを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒（請求項11）。

【0021】

(12)請求項11において、更に希土類金属を含み、多孔質担体100重量部に対する該希土類金属の量が5-50重量部よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化触媒。

【0022】

(13)内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときにNO_xを化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着したNO_xを還元浄化する性質を有する排ガス浄化触媒を配置して、理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の空燃比の排ガスとが該触媒に交互に接触するようにした排ガス浄化装置において、

該排ガス浄化触媒が、アルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくと

も一種と R h と P t と金属単結晶(1 1 1)面の C O の吸着エンタルピーの絶対値 (ΔH) が 142 k J / mol 以上である C O 吸着成分とを含み、該触媒に 100℃ で C O を飽和吸着させた後、H e 気流中で 5-10℃ / min で昇温したときに C O 脱離温度の最大値が 200-220℃ であることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置 (請求項 13)。

【0023】

(14) 請求項 13 において、該 C O 吸着成分が P d と I r と R u から選ばれた少なくとも一種よりなることを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【0024】

(15) 請求項 13 において、前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属が N a , M g , K , L i , C s , S r , C a から選ばれた少なくとも一種よりなり、これらと T i と S i と Z r から選ばれた少なくとも一種とよりなる複合酸化物を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置 (請求項 15)。

【0025】

(16) 請求項 13 または 15 において、該触媒が更に C e を含むことを特徴とする内燃機関の排ガス浄化装置。

【0026】

(17) 内燃機関の排ガス流路に、排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに N O_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに該化学吸着した N O_x を還元浄化する性質を有する排ガス浄化触媒を配置して、理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の空燃比の排ガスとが交互に該触媒に接触するようにした排ガス浄化装置において、該排ガス浄化触媒は、多孔質担体の表面にアルカリ金属とアルカリ土類金属から選ばれた少なくとも一種と、R h と P t と、T i と S i と Z r から選ばれた少なくとも一種と、P d と I r と R u から選ばれた少なくとも一種とを有し、該多孔質担体 100 重量部に対して、

アルカリ金属またはアルカリ土類金属を総量で 5-30 重量部、

T i を 8-35 重量部、

S i を 3-25 重量部、

Z r を 3-25 重量部、

Rh を 0.05-0.5 重量部、

Pt を 1.5-5 重量部、

Pd と Ir と Ru から選ばれた少なくとも一種を総量で 0.25-3 重量部
含み、100℃で該触媒にCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10℃/
min で昇温したときにCO脱離温度の最大値が200-220℃であることを特
徴とする内燃機関の排ガス浄化装置（請求項17）。

【0027】

(18)請求項17において、前記触媒が更に希土類金属を含み、多孔質担体100
重量部に対する該希土類金属の量が5-50重量部であることを特徴とする内燃
機関の排ガス浄化装置。

【0028】

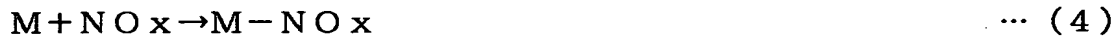
本発明において、アルカリ金属或いはアルカリ土類金属は、NO_x化学吸着材
として機能させるために含む。これらがTiとZrとSiなどとともに含まれた
ときに、NO_xを化学吸着する能力が、顕著に発揮される。PtとRhは、NO_x
還元材として働き、酸化雰囲気においてNO_x吸着成分表面に化学吸着された
NO_xを、還元雰囲気において排ガス中に共存するHC、CO、H₂などの還元
剤を利用して還元浄化する。CO吸着成分は、NO_x吸着成分が捕捉したSO_x
を還元雰囲気の排ガスに含まれるCO、HC、H₂等の還元剤を利用して還元除
去する。

【0029】

本発明の排ガス浄化触媒におけるSO_x被毒は、おおよそ式（1）-（3）に
より生ずる。まずSO₂の酸化によりSO₃が生成する（式（1））。生成した
SO₃は、NO_xを化学吸着する成分（M：NO_x吸着材）と反応して亜硫酸化
合物（式（2））または硫酸化合物（式（3））を生成する。亜硫酸化合物や硫
酸化合物は強酸性を示し、酸性分子となるNO_xを吸着（式（4））することが
不可能となる。

【0030】





特開平9-327617号及び特開平10-1090327号公報に記載された発明においては、 NO_x 捕捉材となるアルカリ土類金属にTiを担持することで SO_x 捕捉(式(2)及び(3))を抑制することを提案している。

【0031】

しかしながら、 NO_x 吸着材の SO_x 捕捉を抑制しただけでは、 SO_x 被毒の進行と共に NO_x 浄化性能の低下が起こる。

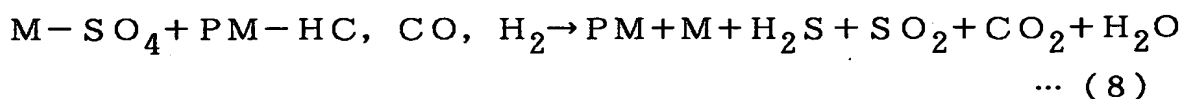
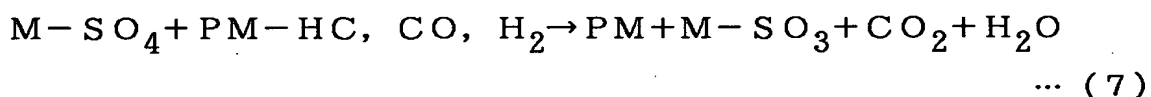
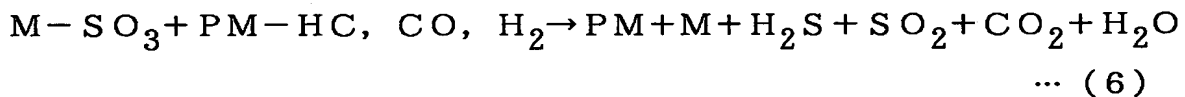
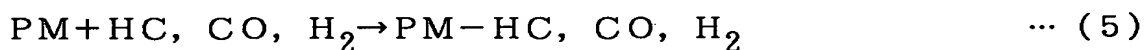
【0032】

本発明者らは、酸化雰囲気における NO_x 吸着材の SO_x 捕捉は避けられないものとし、還元雰囲気において捕捉 SO_x を除去することが可能な排ガス浄化触媒について検討した。

【0033】

捕捉 SO_x の除去反応はおおよそ式(5) - (8)と考えられる。還元雰囲気排ガスに共存するHC, CO, H_2 はHC, CO, H_2 吸着材(PM)上に捕捉される。この吸着HC, CO, H_2 (PM-HC, CO, H_2)と亜硫酸化合物が反応し、 NO_x 吸着材から捕捉 SO_x が還元除去される(式(6))。また、硫酸化合物を亜硫酸化合物へ還元する反応(式(7))、及び硫酸化合物を還元する反応(式(8))による SO_x 除去も起こる。

【0034】



ここで、式(5)を進めるためには、HC, CO, H_2 を吸着するHC, CO, H_2 吸着材が必要となる。 NO と酸素が共存する還元雰囲気における捕捉 SO_x

の除去反応を検討した結果、HC、CO、H₂ の中でCOが最も捕捉SO_xの除去に寄与していた。

【0035】

従って、捕捉SO_xの除去には、HC、CO、H₂ 等のうち特にCOを選択に吸着するCO吸着材が好適である。

【0036】

また、捕捉SO_xの除去反応には反応温度も重要な因子となる。自動車において600℃以上の還元雰囲気排ガスを供給することは燃費の悪化に繋がる。従って、実用性を考慮すると、反応温度は500℃程度が望ましい。

【0037】

以上のことから、本発明の排ガス浄化触媒は、500℃程度の還元雰囲気においてHC、CO、H₂ 等の還元剤で捕捉SO_xを除去できるようにすることが望ましい。この点から、COの吸着能力が高い、CO吸着材を含むことが好ましい。

【0038】

ここで、CO吸着材のCOの吸着能力は、COの吸着エンタルピー(ΔH)の絶対値が指標の一つとなる。COの吸着エンタルピーの絶対値が大きな材料ほどCOを強く引きつける能力を備えている。以下に、金属単結晶(111)面のCOの吸着エンタルピーの絶対値(ΔH) (出典：日本化学会編、化学便覧基礎編(改訂4版)、平成5年)の序列を大きい順に示した。

【0039】

Ru (ΔH: 160 kJ/mol) > Pd (142), Ir (142)
 > Pt (138) > Rh (132) > Co (128) > Ni (125)
 > Fe (105) > Cu (50) > Ag (27)

上記序列より、COを強く引きつけるCO吸着材として、Ru, Pd, Irが望ましい。Ruは高温度で蒸散しやすく、Irは希少であるため、実用性を考えると、高い温度で蒸散しにくく、安定に存在するPdがCO吸着材としては最も好ましい。

【0040】

さらに、CO吸着力はCO吸着材の金属種に加えて担持状態により異なる。CO吸着材のCO吸着力の特性はCOの昇温脱離法より判定できる。測定方法は、100℃で排ガス浄化触媒にCOを飽和吸着させた後、He気流中で5-10℃/minで昇温する。温度に対する触媒出口のCO脱離量を測定する。CO吸着力の高い触媒の場合は、CO脱離量が最大となる温度が高温度側に移行する。

【0041】

500℃程度の還元雰囲気において捕捉SO_xを除去できる排ガス浄化触媒の場合、200-220℃でCO脱離量が最大となった。一方、捕捉SO_xを除去できない排ガス浄化触媒の場合は、175℃付近でCO脱離量が最大となった。

以上のことから、CO吸着材は、金属単結晶(111)面のCO吸着エンタルピーの絶対値(ΔH)が140kJ/mol以上であるPd, Ru, Irが好ましい。実用性を考慮すると、前述した理由でPdが最も好適である。さらに、CO吸着材はCOの昇温脱離においてCO脱離温度の最大値が200-220℃となる特性を有すると好適である。

【0042】

還元雰囲気における捕捉SO_xの除去は、NO_x吸着材に捕捉されたSO_x量が少ない方が速やかに完了できる。さらに、亜硫酸化合物は硫酸化合物より還元されやすい。NO_x吸着材はNa, Mg, K, Li, Cs, Sr, Caから選ばれた少なくとも一種と、TiとSiとZrの少なくとも一種との複合酸化物であると、NO_x吸着材のSO_x捕捉の抑制と、亜硫酸化合物の生成の促進が進み、好適である。

【0043】

SrとTiとの複合酸化物としては、SrTiO₃, Sr₂TiO₄, Sr₃Ti₂O₇, Sr₄Ti₃O₁₀, SrTi₁₂O₁₉, SrTi₂₁O₃₈などがある。

【0044】

SrとSiとの複合酸化物としては、SrSiO₃, Sr₃SiO₅, Sr₂SiO₄などがある。

【0045】

SrとZrとの複合酸化物としては、 SrZrO_3 , Sr_2ZrO_4 , $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_4\text{Zr}_3\text{O}_{10}$ などがある。

【0046】

SrとTiとZrとの複合酸化物としては、 $\text{Sr}_2(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75})\text{O}_4$ などがある。

【0047】

SrとTiとSiとの複合酸化物としては、 $\text{SrTiSi}_2\text{O}_8$ などがある。

【0048】

また、NaとTi, Si, Zrから選ばれた少なくとも一種との複合酸化物としては、たとえば以下のものがある。

【0049】

NaとTiとの複合酸化物としては、 Na_2TiO_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$, $\text{Na}_2\text{TiO}_{19}$, $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$, Na_4TiO_4 , $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, $\gamma\text{-Na}_2\text{TiO}_3$, $\beta\text{-Na}_2\text{TiO}_3$, NaTiO_2 , $\text{Na}_{0.46}\text{TiO}_2$ 等である。これらの中では Na_2TiO_3 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ などが好ましい。

【0050】

NaとSiとの複合酸化物としては、 Na_4SiO_4 , $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, $\gamma\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 , Na_2SiO_3 , Na_4SiO_4 , $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ などがある。NaとZrとの複合酸化物としては、 NaZrO_3 , $\alpha\text{-NaZrO}_3$, Na_2ZrO_3 などがある。また、NaとZrとSiとの複合酸化物としては、 $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$, $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$, $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_4\text{O}_{11}$, $\text{Na}_{14}\text{Zr}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$ などがある。NaとTiとSiとの複合酸化物としては、 $\text{Na}_2\text{TiSi}_2\text{O}_7$, $\text{NaTiSi}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ などがある。

【0051】

上記複合酸化物の構造は粉末X線回折法で確認できる。また、前記複合酸化物を得るためには600℃以上の熱処理をすることが望ましい。焼成温度は700℃とするとよい。

【0052】

NO_x還元材としては、RhとPtが好ましい。また、還元雰囲気における三元触媒機能を高める場合には、上記排ガス浄化触媒に酸素ストレージ機能を付加することが望ましい。酸素ストレージ機能を有する材料としては、セリウム(Ce)がある。

【0053】

また、排ガス浄化触媒の耐熱性を高めるためには、Ceに加えてLaやY等の希土類金属の添加が効果的である。

【0054】

該NO_x浄化触媒の触媒組成比は多孔質担体100重量部に対し、
アルカリ金属またはアルカリ土類金属は総量で5-30重量部、
Tiは3-35重量部、
Siは3-25重量部、
Zrは3-25重量部、
Rhは0.05-0.5重量部、
Ptは1.5-5重量部、
Pd, Ir, Ruは総量で0.25-3重量部、
希土類金属は5-40重量部
とすることが望ましい。

【0055】

特に好ましい比率は、多孔質担体100重量部に対し、
アルカリ金属またはアルカリ土類金属は総量で8-15重量部、
Tiは4-15重量部、
Siは5-10重量部、
Zrは5-10重量部、

Rhは0.10-0.20重量部、
Ptは1.0-3.0重量部、
Pdは0.25-0.8重量部、
希土類金属は10-30重量部
である。

【0056】

本発明によるNO_x浄化触媒は、各種の形状にして用いることができる。たとえばコーゼライト、ステンレス等の各種材料からなるハニカム構造体に各種成分を担持した触媒粉末をコーティングして得られるハニカム形状を始めとし、ペレット状、板状、粒状、粉末状等として使用できる。自動車の排ガス流路に配置する場合には、ハニカム形状が好適である。

【0057】

NO_x浄化触媒の調製方法は、含浸法、混練法、共沈法、ゾルゲル法、イオン交換法、蒸着法等の物理的調製方法や化学反応を利用した調製方法等いずれも適用可能である。

【0058】

CO吸着材とNO_x吸着材は近接していると、式(5)-(8)の捕捉SO_xの除去反応が進みやすい。従って、含浸法による触媒調製の場合、CO吸着材とNO_x吸着材の原料の混合溶液を用い、担体上にCO吸着材とNO_x吸着材を同時に含浸する方法が好適である。

【0059】

NO_x浄化触媒の出発原料としては、硝酸化合物、酢酸化合物、錯体化合物、水酸化物、炭酸化合物、有機化合物、ジニトロジアミン錯体などの種々の化合物や金属及び金属酸化物を用いることができる。

【0060】

CO吸着材としてPdを用いる場合には、ジニトロジアミンPd溶液が好ましい。ジニトロジアミンPd溶液を用いると、NO_x吸着材との近接効果が高まる。その結果、NO_x吸着材からの捕捉SO_xの還元除去が促進される。

【0061】

上記方法において多孔質担体としては、アルミナの他にチタニア、シリカ、シリカーアルミナ、マグネシア等の金属酸化物や複合酸化物等を用いることができる。耐熱性を有するので、担体としてアルミナは好ましい。

【0062】

本発明の排ガス浄化方法は、酸化雰囲気運転が可能な成層または均質リーンバーン自動車に好適である。また、本発明の排ガス浄化方法を自動車に適応させたときの排ガス浄化装置として以下の装置が好適である。

【0063】

理論空燃比より高い空燃比で運転する内燃機関の排ガス流路にNOx浄化触媒を配置して排ガス中の窒素酸化物を浄化する装置において、NOx浄化触媒、運転状態決定手段と空燃比(A/F)制御部を有する。該運転状態決定手段はNOx吸着量推定手段とNOx除去量推定手段とSOx吸収量推定手段とSOx放出量推定手段を有する。理論空燃比より高い空燃比におけるNOx吸着量をNOx吸着量推定手段で推定し、SOx吸収量推定手段にてSOx吸収量推定する。NOx吸着量推定手段またはSOx吸収量推定手段が予め決められたNOx吸着量またはSOx吸収量を超えたと判定すると、NOx除去量推定手段とSOx放出量推定手段がA/F制御部へ指令を出して理論空燃比以下の運転を実施する。

【0064】

NOx吸着量とSOx捕捉量の検出方法としては、例えばNOxセンサー、酸素センサー、排ガス温度センサー、エアフローセンサー、ブースト圧計とエンジン回転数計等を用いることができる。

【0065】

【発明の実施の形態】

以下、具体的な例で本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

【0066】

(実施例1)

アルミナ粉末とアルミナの前駆体からなり硝酸酸性に調整したスラリーをコー

ジェライト製ハニカム (400セル/inc²) にコーティングした後、乾燥焼成して、ハニカムの見掛けの容積1リットルあたり190gのアルミナをコーティングしたアルミナコートハニカムを得た。該アルミナコートハニカムに、硝酸Ce水溶解を含浸した後、200℃で乾燥、続いて600℃で焼成した。

【0067】

次に、ジニトロジアンミンPt硝酸溶液と硝酸RhとジニトロジアミンPdと硝酸Srと硝酸Mgとチタニアゾルの混合液を含浸し200℃で乾燥、続いて700℃で焼成した。

【0068】

以上により、アルミナ100gに対して、金属換算でPd0.26g, Sr11g, Ti4g, Mg0.9g, Rh0.11g, Pt1.4g, Ce14gを含有する実施例触媒1を得た。実施例触媒1はPdをCO吸着材としたが、Pdの代わりにCo, Ni, Ir, Ruを担持した実施例触媒2-5と、Pdを担持しない比較例触媒1を得た。なお、表中の第1成分、第2成分は担持順序を示しており、数字の小さい方が先に担持される。また、アルミナ100gに対する担持量は担持成分の前に記述した。例えば、14Ceはアルミナ100gに対して金属換算でCeを14gの比率で担持することを示す。

【0069】

【表1】

表 1

触 媒	第1成分	第 2 成 分
実施例触媒1	14Ce	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt
実施例触媒2	14Ce	0.52Co, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt
実施例触媒3	14Ce	0.52Ni, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt
実施例触媒4	14Ce	0.26Ir, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt
実施例触媒5	14Ce	0.26Ru, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt
実施例触媒6	14Ce	0.26Ag, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt
比較例触媒1	14Ce	11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt

【0070】

(試験例1)

実施例触媒1-6, 比較例触媒1の耐SO_x被毒性を検討するため、SO_x被毒前後のNO_x浄化率、及び触媒再生処理による触媒性能回復を検討した。試験に用いたガスは、リーンバーン排ガスを模擬した酸化雰囲気モデルガスと、理論空燃比燃焼を模擬した還元雰囲気モデルガスと、酸化雰囲気におけるSO_x被毒のためのSO_x被毒モデルガスとした。なお、SO_x被毒モデルガスは触媒のSO_x被毒を加速するため、ガス中のSO_x濃度を150ppmとした。

【0071】

酸化雰囲気モデルガスの組成は、NO_x: 600ppm, C₃H₆: 500ppm, CO: 0.1%, CO₂: 10%, O₂: 5%, H₂O: 10%, N₂: 残部とした。

【0072】

還元雰囲気モデルガスの組成は、NO_x: 1000ppm, C₃H₆: 600ppm

, $\text{CO} : 0.5\%$, $\text{CO}_2 : 5\%$, $\text{O}_2 : 0.5\%$, $\text{H}_2 : 0.3\%$, $\text{H}_2\text{O} : 10\%$, N_2 : 残部とした。

【0073】

加速 SO_x 被毒モデルガスの組成は、 $\text{SO}_2 : 150\text{ppm}$, $\text{NO}_x : 600\text{ppm}$, $\text{C}_3\text{H}_6 : 500\text{ppm}$, $\text{CO} : 0.1\%$, $\text{CO}_2 : 10\%$, $\text{O}_2 : 5\%$, $\text{H}_2\text{O} : 10\%$, N_2 : 残部とした。

【0074】

試験方法は以下の手順に従った。

【0075】

まず、還元雰囲気モデルガスと酸化雰囲気モデルガスを3分間毎に交互に触媒層に流通させる試験（以下、繰り返し試験）をして NO_x 浄化率を測定した。触媒容積を6cc, SV を30,000/hとした。

【0076】

次に、加速 SO_x 被毒モデルガスを触媒層に流通させた後、繰り返し試験をして、 SO_x 被毒後の NO_x 浄化率を測定した。被毒条件は、被毒温度を300℃, 被毒時間を1時間, SV を30,000/hとした。

【0077】

最後に、還元雰囲気モデルガスを $\text{SV} : 30,000/\text{h}$, 500℃で10分間触媒層に流通させた（以下、再生処理）後、繰り返し試験をして、再生処理後の NO_x 浄化率を測定した。

【0078】

なお、以降特に断らない限り、繰り返し試験条件は温度400℃, $\text{SV}30,000/\text{h}$ とする。また、 NO_x 浄化率は、（式1）の酸化雰囲気モデルガス切り替え1分後の触媒層流通前後の NO_x 濃度の減少率とした。定義式を（式1）に示した。

【0079】

【数1】

$$\text{NOx浄化率} = \frac{(\text{触媒層流通前のNOx濃度} - \text{触媒層流通後のNOx濃度})}{(\text{触媒層流通前のNOx濃度})} \times 100 \quad \dots (\text{式1})$$

【0080】

(試験結果)

400℃におけるNOx浄化率の測定結果を表2に示す。Pdを担持した実施例触媒1、Irを担持した実施例触媒4及びRuを担持した実施例触媒5は再生処理によるNOx浄化率の回復が見られた。しかし、比較例触媒1と実施例触媒2と3は再生処理によるNOx浄化率の回復が見られなかった。以上のことから、Pd、Ir、Ruを担持することにより、再生処理でNOx浄化性能の回復を促進することができることは明らかである。

【0081】

また、表3に各CO吸着材に対する、金属単結晶(111)面のCOの吸着エンタルピーの絶対値(ΔH) (出典：日本化学会編、化学便覧基礎編(改訂4版)、平成5年)と再生処理によるNOx浄化率の再生の有無を示した。 ΔH が140 kJ/mol以上の金属種(Ru, Ir, Pd)について、NOx浄化率の再生が見られた。

【0082】

【表 2】

表 2

触 媒	初期のNO _x 浄化率 [%]	SO _x 被毒後のNO _x 浄化率 [%]	再生処理後のNO _x 浄化率 [%]
実施例触媒 1	80	47	49
実施例触媒 2	70	44	44
実施例触媒 3	76	42	42
実施例触媒 4	78	43	45
実施例触媒 5	76	45	48
実施例触媒 6	70	40	40
比較例触媒 1	78	46	46

【0083】

【表3】

表 3

触 媒	CO吸着材 (PM)	CO吸着エンタルピー [kJ/mol-PM]	NO _x 浄化率の 再生の有無
実施例触媒1	Pd	142	有
実施例触媒2	Co	128	無
実施例触媒3	Ni	125	無
実施例触媒4	Ir	142	有
実施例触媒5	Ru	160	有
実施例触媒6	Ag	27	無
比較例触媒1	Rh, Pt	Rh: 138, Pt: 132	無

【0084】

(試験例2)

実施例触媒1-6のSrの構造を粉末X線回折法で測定した。実施例触媒1-6の何れにおいてもSrとTiの複合酸化物SrTiO₃が形成されていた。

【0085】

(実施例2)

実施例触媒1と比較例触媒1用いてCO昇温脱離測定を実施した。

【0086】

(試験方法)

触媒粉末1gを反応管に充填し、He気流中で400℃まで上昇させた。400℃保持にて3%CO-Heガスを30分間流通した後、再びHe気流下で450℃まで昇温した。He気流下450℃にて30分間保持した後、100℃まで冷却した。次に、100℃にてCOを飽和吸着させた。CO吸着量が飽和に達した

ことをTCDガスクロマトグラフ法で確認した後、He気流下5℃/minで450℃まで昇温した。触媒から脱離したCOを検出するため、反応管出口にTCDガスクロマトグラフを接続した。

【0087】

(試験結果)

図1に試験結果を示した。実施例触媒1の場合は220℃でCO脱離量が最大となった。一方、比較例触媒1の場合は約175℃でCO脱離量が最大となった。従って、再生処理によりNOx浄化性能を回復させるためには、約200℃でCO脱離量が最大となるCO吸着力を有するCO吸着材が必要である。

【0088】

(実施例3)

実施例触媒1について、担体100gに対してPd担持量を0.20-3.5gの比率で変化させ、実施例1の試験例1に従い耐SOx被毒性を検討した。また、実施例2に従いCO昇温脱離測定を実施した。

【0089】

結果を表4に示した。再生処理によりNOx浄化性能が回復するPd担持量の範囲は、担体100gに対して0.25-3.0gであった。また、前記範囲内ではCO脱離量が最大値となる温度は、200-220℃であった。Pd担持量0.85g以上では担持量を増加させても再生処理によるNOx浄化性能の回復量は増大しない。従って、Pd使用量を必要最小限とするためには、担体100gに対するPd担持量の範囲を、0.25-0.8gとするのが好ましい。

【0090】

【表4】

表 4

担体100gに対する Pd添加量 [g]	初期のNOx 浄化率 [%]	SOx被毒後のNOx 浄化率 [%]	再生処理後のNOx 浄化率 [%]	CO脱離量が最大値 となる温度 [℃]
0.20	78	46	46	175
0.25	80	47	49	200
0.80	95	50	55	220
0.85	85	45	48	200
3.0	80	45	58	200
3.5	78	45	45	175

【0091】

(実施例4)

実施例 1 に基づいて、S i 及び Z r を担持した実施例触媒 7-17 を作製した。
触媒組成を表 5 に示す。

【0092】

実施例 1 の試験例 1 に従い耐 S O x 被毒性を検討した。

【0093】

(試験結果)

結果を表 6 に示す。実施例触媒 7-17 の何れも再生処理により N O x 浄化性能は回復した。特に、Z r と T i を含む実施例触媒 15-17 は再生処理により N O x 浄化性能の回復性が最も良かった。

【0094】

【表 5】

表 5

触 媒	第 1 成 分	第 2 成 分	第3成分
實施例触媒 7	14Ce, 6Zr, 6Ti, 6Si	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	なし
實施例触媒 8	14Ce, 6Si	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	なし
實施例触媒 9	14Ce, 6Zr	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	なし
實施例触媒 10	14Ce, 6Ti	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	なし
實施例触媒 11	14Ce, 6Zr, 6Ti	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	なし
實施例触媒 12	14Ce	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	4Ti
實施例触媒 13	14Ce, 6Zr	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	4Ti
實施例触媒 14	14Ce, 6Ti	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	4Ti
實施例触媒 15	14Ce, 6Zr, 6Ti	0.26Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	4Ti
實施例触媒 16	14Ce, 6Zr, 6Ti	0.75Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	4Ti
實施例触媒 17	14Ce, 6Zr, 6Ti, 6Si	0.75Pd, 11Sr, 4Ti, 0.9Mg, 0.11Rh, 1.4Pt	4Ti

【0095】

【表6】

表 6

触 媒	初期のNO _x 浄化率 [%]	SO _x 被毒後のNO _x 浄化率 [%]	再生処理後のNO _x 浄化率 [%]
実施例触媒7	71	45	49
実施例触媒8	72	42	44
実施例触媒9	80	43	47
実施例触媒10	78	44	46
実施例触媒11	80	41	45
実施例触媒12	80	54	56
実施例触媒13	76	52	56
実施例触媒14	69	40	42
実施例触媒15	63	41	50
実施例触媒16	61	40	48
実施例触媒17	65	41	49

【0096】

(実施例5)

実施例触媒1のTi担持量を担体100gに対して2-40gの割合で変化させ、実施例1の試験例1に従って耐SO_x被毒性を検討した。結果を表7に示した。Ti担持量が2g以下では再生処理によりNO_x浄化率は回復しなかった。また、Ti担持量を増加させると、初期のNO_x浄化率は低下した。初期のNO_x浄化率を60%以上とするためには、Ti担持量は3-15gとすると良い。また、初期のNO_x浄化率を50%以上とするためには、Ti担持量は3-35gとすると良い。

【0097】

【表7】

表 7

担体100gに対する Si担持量 [g]	初期のNO _x 浄化率 [%]	SO _x 被毒後のNO _x 浄化率 [%]	再生処理後のNO _x 浄化率 [%]
2	82	42	42
3	80	46	48
4	80	47	49
15	68	40	43
18	58	37	40
35	50	30	33
40	42	23	26

【0098】

(実施例6)

実施例触媒8のSi担持量を担体100gに対して2-30gの割合で変化させ、実施例1の試験例1に従って耐SO_x被毒性を検討した。結果を表8に示した。Si担持量が2g以下では再生処理によりNO_x浄化率は回復しなかった。また、Si担持量を増加させると、初期のNO_x浄化率は低下した。初期のNO_x浄化率を60%以上とするためには、Si担持量は3-10gとすると良い。また、初期のNO_x浄化率を50%以上とするためには、Si担持量は3-25gとすると良い。

【0099】

【表8】

表 8

担体100gに対する Si担持量[g]	初期のNO _x 浄化率[%]	SO _x 被毒後のNO _x 浄化率[%]	再生処理後のNO _x 浄化率[%]
2	82	42	42
3	80	46	48
6	72	42	44
10	63	38	41
15	56	34	36
25	50	31	33
30	38	25	26

【0100】

(実施例7)

実施例触媒15のZr担持量を担体100gに対して2-30gの割合で変化させ、実施例1の試験例1に従って耐SO_x被毒性を検討した。結果を表9に示した。Zr担持量が2g以下では再生処理によりNO_x浄化率は回復しなかった。また、Zr担持量を増加させると、初期のNO_x浄化率は低下した。初期のNO_x浄化率を60%以上とするためには、Zr担持量は3-10gとすると良い。また、初期のNO_x浄化率を50%以上とするためには、Zr担持量は3-25gとすると良い。

【0101】

【表9】

表 9

担体100gに対する Zr担持量[g]	初期のNO _x 浄化率[%]	SO _x 被毒後のNO _x 浄化率[%]	再生処理後のNO _x 浄化率[%]
2	82	42	42
3	72	45	48
6	63	41	50
10	60	38	43
15	57	34	38
25	50	31	35
30	36	25	28

【0102】

(実施例8)

実施例触媒1に250-500℃の範囲で還元雰囲気モデルガスを流通させ、NO_x浄化率及び炭化水素浄化率を測定した。

【0103】

NO_x浄化率は、還元雰囲気モデルガス切り替え1分後の触媒層流通前後のNO_x濃度の減少率とした。

【0104】

炭化水素浄化率は、還元雰囲気モデルガス切り替え1分後の触媒層流通前後の炭化水素濃度の減少率とした。

【0105】

測定の結果、250-500℃の範囲でNO_x浄化率はほぼ100%となった。また、炭化水素浄化率は300℃以上で80%以上、400℃以上ではほぼ100%となった。

【0106】

(実施例 9)

実施例 1 の試験例 1 に従い、実施例触媒 18 と 19 を作製した。表 10 に実施例触媒 18 と 19 の成分と組成比を示した。また、実施例触媒 18 と 19 の耐 SO_x 性を検討し、表 11 に結果を示した。実施例触媒 18 と 19 は NO_x 浄化率が回復した。

【0107】

【表 10】

表 10

触 媒	第 1 成分	第 2 成 分	第 3 成 分
実施例触媒 18	14Ce	0.07Rh, 1.5Pt	10Na, 2Ti, 0.9Mg, 0.75Pd
実施例触媒 19	27Ce	0.07Rh, 1.5Pt, 0.23Pd	10Na, 2Ti, 0.9Mg

【0108】

【表 11】

表 11

触 媒	初期の NO _x 浄化率 [%]	SO _x 被毒後の NO _x 浄化率 [%]	再生処理後の NO _x 浄化率 [%]
実施例触媒 18	90	68	70
実施例触媒 19	90	50	52

【0109】

【発明の効果】

本発明の排ガス浄化方法、排ガス浄化触媒及び排ガス浄化装置により、酸化窒素において耐 SO_x 被毒性を維持しつつ高い NO_x 浄化性能を高めることがで

きた。

【図面の簡単な説明】

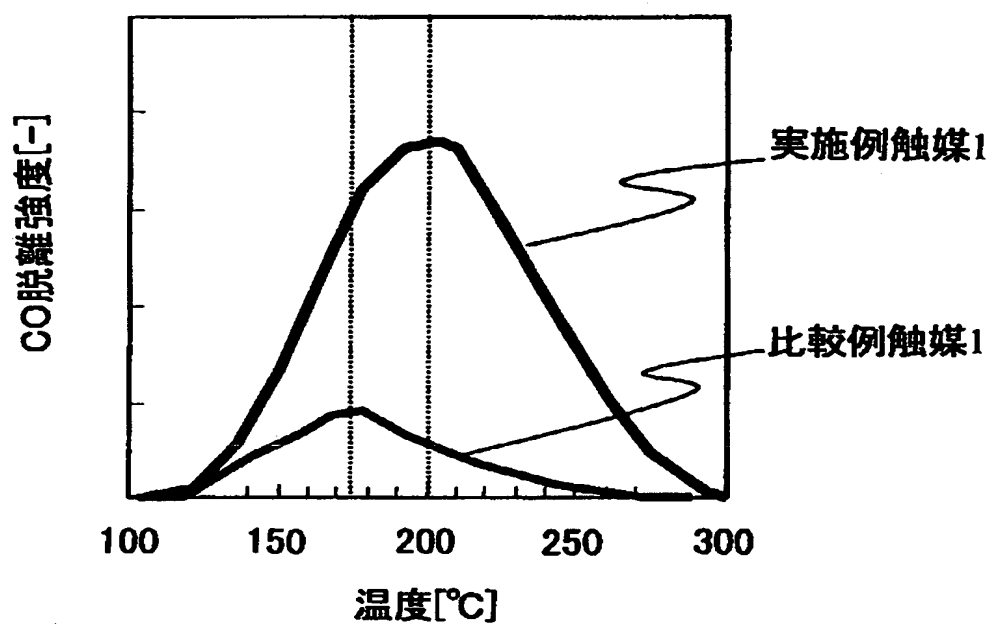
【図 1】

実施例触媒 1 と比較例触媒 1 について、CO 脱離強度と温度との関係を示した図である。

【書類名】 図面

【図1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

リーンバーン車の排ガスに含まれる窒素酸化物を高効率で浄化する方法と装置及び浄化触媒を提供する。

【解決手段】

排ガスの空燃比が理論空燃比より高いときに NO_x を化学吸着し、理論空燃比以下のときに吸着した NO_x を還元する排ガス浄化触媒に CO 吸着成分を含有する。該触媒において、 100°C で CO を飽和吸着させた後、 He 気流中で $5-10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温したときに CO 脱離温度の最大値が $200-220^\circ\text{C}$ となるものを排ガス流路に配置して、理論空燃比より高い空燃比の排ガスと理論空燃比以下の排ガスとを交互に流す。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第007313号
受付番号	59900029389
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成11年 1月24日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】	平成11年 1月14日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005108]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
氏 名	株式会社日立製作所